

01. 7. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D: 26 AUG 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 9 8 6 1 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 9 8 6 1 6]

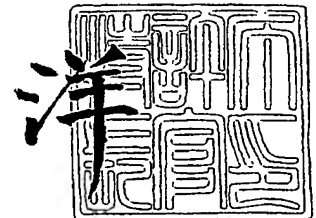
出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 2 0 3 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 P242085

【提出日】 平成15年 7月17日

【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿

【国際特許分類】 B60C 1/00
C08F136/06
C08L 9/00

【発明の名称】 空気入りタイヤ

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂス
トン 技術センター内

【氏名】 鈴木 英寿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂス
トン 技術センター内

【氏名】 小澤 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県志木市館二丁目 4 番 6 - 5 0 1 号 有限会社 オ
ーエムケムテック内

【氏名】 会田 昭二郎

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県志木市館二丁目 4 番 6 - 5 0 1 号 有限会社 オ
ーエムケムテック内

【氏名】 若槻 康雄

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フーリエ変換赤外分光法で測定したシス-1,4 結合含量が99.0%以上で且つビニル結合含量が0.3%以下のポリブタジエンゴムを含むゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項 2】 前記ポリブタジエンゴムが、ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体からなる触媒の存在下で1,3-ブタジエンを重合させて得た重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 3】 前記ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体が下記一般式(I)：



(式中、Gd はガドリニウムを表し； R^1 はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基で；X はアニオンで；n は1又は2の整数で；m は1又は2の整数である) で表されることを特徴とする請求項 2 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】 前記タイヤ部材がサイドウォールであることを特徴とする請求項 1 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 5】 前記タイヤ部材がトレッドであることを特徴とする請求項 1 に記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、空気入りタイヤ、特に耐摩耗性及び耐亀裂成長性に優れたゴム材料を部材として含む空気入りタイヤに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリブタジエンゴムは、熱的及び機械的に優れたゴムとして知られており、様々な分野で広く用いられている。特に、シス-1,4-結合含量が高いポリ

ブタジエンゴムは、機械的特性に優れるため、シス-1,4-結合含量が高いポリブタジエンゴムの製造技術が精力的に研究開発されてきた。例えば、ポリブタジエンゴムの製造用触媒として、ニッケル、コバルト、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系が知られており、その中のいくつかは、ブタジエンの重合触媒として工業的に使用されている。

【0003】

また、シス-1,4-結合含量の高いポリブタジエンを製造することが可能で、優れた重合活性を有する触媒として、希土類金属化合物と第I~III族の有機金属化合物からなる複合触媒系が開発されており、例えば、ネオジム化合物にメチルアルミノキサンを使用した触媒系を用いると、高い反応性で重合を行うことができ、かつ狭い分子量分布を有する共役ジエン系重合体を得られることが報告されている。しかしながら、この方法で得られるポリマーは、シス-1,4-結合含量が十分に高くはなく、また、ビニル結合含量も十分に低くないため、依然として物性が不十分であった。

【0004】

また、下記特許文献1には、希土類金属化合物、第I~III族の有機金属化合物、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物からなる触媒系で、ブタジエンを重合することで、シス-1,4-結合含量の非常にポリブタジエンが得られることが開示されている。しかしながら、この場合、使用されるNd(OCCl₃)₃等の希土類金属化合物の重合活性が低いという問題がある。また、下記特許文献1では、マイクロ構造の測定法としてNMRを利用しているため、特にビニル結合含量の誤差が大きく、更に、得られるポリブタジエンのビニル結合含量の値も大きいため、該ポリブタジエンを含むゴム組成物は、従来のポリブタジエンを含むゴム組成物に比べ、物性の向上が不十分であった。更に、該方法で得られるポリブタジエンは、ビニル結合含量が低くなると、分子量分布が広がる傾向があり、ビニル結合含量が十分低く、且つ分子量分布が特定の範囲にあるポリブタジエンを得ることができなかった。

【0005】

また、下記特許文献2には、希土類金属とハロゲン原子不含成分とハロゲン原

子含有成分とからなる希土類金属塩、並びにアルミノキサンからなる触媒系で、ブタジエンを重合することで、シス-1,4 結合含量の非常に高いポリブタジエンが得られることが開示されている。しかしながら、この場合も、使用されるビス(トリクロロ酢酸)(バーサチック酸)ネオジム塩等の重合活性が低く、工業性が低いという問題がある。また、下記特許文献 2 では、重合体のビニル結合含量についての検討がなされていない。

【0006】

また、下記非特許文献 1 には、ガドリニウム化合物のメタロセン型錯体からなる触媒系でブタジエンを重合することで、シス-1,4 結合含量の非常に高いポリブタジエンが得られることが記載されている。しかしながら、下記非特許文献 1 には、分子量を制御する手法の開示がないため、実用性が低かった。また、開示されているポリブタジエンをゴム組成物及びそれを用いたゴム物品、特にタイヤに応用する検討はなされていない。

【0007】

【特許文献 1】

特開 2001-48940 号公報

【特許文献 2】

特開 2002-241420 号公報

【非特許文献 1】

会田, ホウ, 西浦, 土肥, 倉角, 堀内, 若槻, Macromol. Rapid Commun. 2003 年, 24 巻, p 179-184

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、シス-1,4 結合含量が高く、ビニル結合含量が低く、且つ適度な数平均分子量(Mn)と分子量分布(Mw/Mn)とを示すポリブタジエンゴムを含むゴム組成物を用いた、機械的特性に優れた空気入りタイヤを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定のガドリノセン触媒系にてブタジエンを重合すること得られるポリブタジエンゴムを含むゴム組成物をタイヤのトレッド及びサイドウォールに適用することで、タイヤの耐摩耗性及び耐亀裂成長性が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、本発明の空気入りタイヤは、フーリエ変換赤外分光法（以下、FT-IRと略記する）で測定したシス-1,4結合含量が99.0%以上で且つビニル結合含量が0.3%以下のポリブタジエンゴムを含むゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とする。ここで、上記ポリブタジエンゴムを規定するシス-1,4結合含量及びビニル結合含量は、FT-IRで測定される値であり、具体的には、以下の方法で測定される。

【0011】

<FT-IRによるマイクロ構造の分析法>

同一セルの二硫化炭素をブランクとして、5mg/mLの濃度に調製したポリブタジエンの二硫化炭素溶液のFT-IR透過率スペクトルを測定し、該スペクトルの 130cm^{-1} 付近の山ピーク値をa、 967cm^{-1} 付近の谷ピーク値をb、 911cm^{-1} 付近の谷ピーク値をc、 736cm^{-1} 付近の谷ピーク値をdとしたとき、下記行列式(II)：

【数1】

$$\begin{bmatrix} 1.7455 & 0 & -0.0151 \\ -0.0454 & 0.4292 & -0.0129 \\ -0.007 & 0 & 0.3746 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \log_{10}(a/d) \\ \log_{10}(a/b) \\ \log_{10}(a/c) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e \\ f \\ g \end{bmatrix} \dots (II)$$

から導かれるe、f、gの値を用い、下記式(III)、式(IV)、式(V)：

$$(\text{シス-1,4結合含量}) = e / (e + f + g) \times 100 \quad (\%) \quad \dots (III)$$

$$(\text{トランス-1,4結合含量}) = f / (e + f + g) \times 100 \quad (\%) \quad \dots (IV)$$

$$(\text{ビニル結合含量}) = g / (e + f + g) \times 100 \quad (\%) \quad \dots (V)$$

に従ってシス-1,4結合含量、トランス-1,4結合含量及びビニル結合含量を求

める。なお、上記スペクトルの 1130cm^{-1} 付近の山ピーク値 a はベースラインを、 967cm^{-1} 付近の谷ピーク値 b はトランス-1,4 結合を、 911cm^{-1} 付近の谷ピーク値 c はビニル結合を、 736cm^{-1} 付近の谷ピーク値 d はシス-1,4 結合を示す。

【0012】

ポリブタジエンのマイクロ構造の分析法としては、従来、 ^1H -NMR 及び ^{13}C -NMR によりシス-1,4 結合含量、トランス-1,4 結合含量及びビニル結合含量を求める方法が知られているが、 ^{13}C -NMR による測定結果では、ビニル結合含量が過少に評価され、実際の値より小さい値が出てしまう。これに対し、本発明で用いるポリブタジエンゴムは、シス-1,4 結合含量が高いことに加え、ビニル結合含量が極めて小さいことを特徴とするため、ビニル結合含量の測定精度が高い FT-IR 法により測定する。

【0013】

上記ポリブタジエンゴムとしては、ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体からなる触媒（ガドリノセン触媒）の存在下で 1,3-ブタジエンを重合させて得た重合体が好ましい。ここで、該ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体としては、下記一般式(I)：



(式中、Gd はガドリニウムを表し； R^1 はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基で；X はアニオンで；n は 1 又は 2 の整数で；m は 1 又は 2 の整数である) で表される化合物が更に好ましい。

【0014】

本発明の空気入りタイヤに用いるゴム組成物は、ゴム成分が上記ポリブタジエンゴムを 10 質量% 以上含むのが好ましい。また、該ゴム組成物は、カーボンブラック及びシリカの少なくとも一方を、前記ゴム成分 100 質量部に対して合計 10 質量部以上配合してなるのが好ましい。更に、該ゴム組成物は、硫黄架橋性であるのが好ましい。

【0015】

本発明の空気入りタイヤの好適例においては、前記タイヤ部材がサイドウォー

ル及びトレッドの少なくとも一方である。なお、本発明の空気入りタイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

【0 0 1 6】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の空気入りタイヤは、F T - I R で測定したシス-1, 4 結合含量が99.0%以上で且つビニル結合含量が0.3%以下のポリブタジエンゴムを含むゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とする。上記ポリブタジエンゴムは、従来のポリブタジエンゴムに比べシス-1, 4 結合含量が高く且つビニル結合含量が低いため、伸張結晶性が著しく高く、該ポリブタジエンゴムを含むゴム組成物の耐摩耗性及び耐亀裂成長性を向上させることができる。

【0 0 1 7】

なお、上記ポリブタジエンゴムは、数平均分子量(Mn)が100,000~500,000であるのが好ましく、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比、即ち、分子量分布(Mw/Mn)が1.3~3.5であるのが好ましい。ここで、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(G P C)により測定したポリスチレン換算の値である。上記ポリブタジエンゴムの分子量分布(Mw/Mn)が1.3未満では、該ポリブタジエンゴムを含むゴム組成物の作業性が悪化するため、混練りが困難となり、ゴム組成物の物性及びそれを用いたタイヤの性能を十分に向上させることができない。また、ポリブタジエンゴムの分子量分布が3.5を超えると、ゴム組成物の未加硫粘度が改良される割にはヒステリシスロス等のゴム物性の低下が大きくなり好ましくない。ポリブタジエンゴムの数平均分子量が100,000未満では、加硫物の弾性率が低下し、ヒステリシスロスが上昇し、更に耐摩耗性が悪化するため好ましくなく、500,000を超えると、該ポリブタジエンゴムを含むゴム組成物の作業性が悪化して、混練りが困難となり、ゴム組成物の物性及びそれを用いたタイヤの性能を十分に向上させることができない。

【0 0 1 8】

上記ポリブタジエンゴムとしては、ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体からなる触媒の存在下で1,3-ブタジエンを重合させて得た重合体が好ましい。ここで、ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体としては、下記一般式(I)：



(式中、Gdはガドリニウムを表し； R^1 はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基で；Xはアニオンで；nは1又は2の整数で；mは1又は2の整数である)で表される3価のガドリニウム化合物が挙げられる。式(I)において、nが2の場合、2つの R^1 は同一でも異なってもよく、また、mが2の場合、2つのXは同一でも異なってもよい。

【0019】

上記置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基及び置換フルオレニル基における置換基の種類、個数及び置換位置は特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等の他、トリメチルシリル基等のケイ素原子を含有する炭化水素基等を挙げることができる。 R^1 はXの一部と互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されてもよく、また、 R^1 どうしが互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよい。

【0020】

上記置換シクロペンタジエニル基として、具体的には、メチルシクロペンタジエニル基、ベンジルシクロペンタジエニル基、ビニルシクロペンタジエニル基、2-メトキシエチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、tert-ブチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、フェニルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジ(tert-ブチル)シクロペン

タジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1-エチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ベンジル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-フェニル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリメチルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリフルオロメチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基等が挙げられる。また、上記置換インデニル基としては、1,2,3-トリメチルインデニル基、ヘプタメチルインデニル基、1,2,4,5,6,7-ヘキサメチルインデニル基等が挙げられる。これらの中でも、 R^1 としては、ペンタメチルシクロペンタジエニル基が好ましい。

【0021】

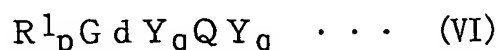
Xで表されるアニオンとしては、テトラ(フェニル)ボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル,ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル),フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられる。

【0022】

式(I)で表されるガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体として、具体的には、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルガドリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

【0023】

上記式(I)で表されるガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体は、例えば、下記一般式(VI)：

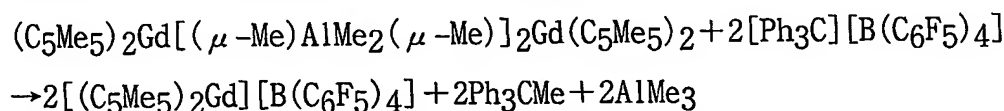


(式中、G dはガドリニウムを示し； R^1 は上記と同義であり；Yは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオラート基、アミド基又は炭素数1～20の炭化水素基で；Qは周期律表第III族元素を示し；pは1、2又は3の整数で；qは0

、1又は2の整数である)で表される2価又は3価のガドリニウム化合物と、イオン性化合物とを反応させることにより製造できる。上記式(VI)において、pが2又は3の場合、2又は3つのR¹は同一でも異なってもよく、qが1又は2の場合、2又は4つのYは同一でも異なってもよい。

【0024】

式(I)の化合物の生成反応は、不活性溶媒中に上記式(VI)のガドリニウム化合物とイオン性化合物とを溶解し、0℃～加温下、好ましくは室温で、10分～数時間、好ましくは1時間程度行えばよい。但し、これらの反応条件は、適宜選択及び変更可能である。式(VI)のガドリニウム化合物に対してイオン性化合物を2当量反応させることにより、Qで表される元素を含まない上記式(I)の錯体が収率良く得られる。典型的な反応例を下記に示す。



【0025】

上記反応は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下において、不活性溶媒中で行うことができる。該不活性溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらの中でも、トルエンが好ましい。また、上記溶媒を2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0026】

得られた式(I)の錯体は、通常分離操作によって錯体生成反応系から固体として取り出した後に重合反応に用いてもよく、得られた式(I)の錯体の錯体生成反応系をそのまま重合反応に用いてもよい。なお、錯体生成反応系をそのまま重合反応に用いる場合、触媒の生成反応に用いる不活性触媒として、重合反応においても好適な溶媒を用いることで、溶媒交換等を省略することができる。

【0027】

式(VI)において、 R^1 は上記と同義であり、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示す。置換基の種類、個数、置換位置、架橋の有無及び R^1 の好ましい具体例等は前述の通りである。なお、式(VI)の R^1 は、式(I)の錯体に応じて適宜選択することができる。

【0028】

Yが表すアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の脂肪族アルコキシ基；フェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基等のアリールオキシ基が挙げられ、これらの中でも、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基が好ましい。

【0029】

Yが表すチオラート基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオn-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオsec-ブトキシ基、チオtert-ブトキシ基等の脂肪族チオラート基；チオフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルチオフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルチオフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルチオフェノキシ基、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基等のアリールチオラート基が挙げられ、これらの中でも、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基が好ましい。

【0030】

Yが表すアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、2,6-ジ-tert-ブチルフェニルアミド基、2,6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2,6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペ

ンチルフェニルアミド基、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基等のアリールアミド基が挙げられ、これらの中でも、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基が好ましい。

【0031】

Yが表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、これらの中でも、塩素原子及びヨウ素原子が好ましい。

【0032】

Yが表す炭素数1～20の炭化水素としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等の直鎖又は分枝鎖の脂肪族炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基；ベンジル基等のアラルキル基等の他；トリメチルシリルメチル基、ビストリメチルシリルメチル基等のケイ素原子を含有する炭化水素基が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、イソブチル基、トリメチルシリルメチル基が好ましい。

【0033】

式(VI)のYとしては、水素原子、ハロゲン原子、及び炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。

【0034】

式(VI)のQは、周期律表の第III族元素を示すが、具体的には、ホウ素、アルミニウム、ガリウム等が挙げられ、これらの中でもアルミニウムが好ましい。

【0035】

式(VI)のガドリニウム化合物として、具体的には、ジメチルアルミニウム(μ -ジメチル)ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ガドリニウムが挙げられる。

【0036】

一方、イオン性化合物は、非配位性アニオンとカチオンとからなり、上記式(VI)のガドリニウム化合物と反応して式(I)の錯体を生成できるイオン性化合物である限り特に制限はない。

【0037】

上記非配位性アニオンとしては、テトラ(フェニル)ボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル, ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル), フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられる。

【0038】

また、上記カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等が挙げられる。ここで、上記カルボニウムカチオンとしては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられる。また、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンとして、具体的には、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオン等が挙げられる。上記アンモニウムカチオンとしては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムカチオン等のトリアルキルアンモニウムカチオン；N, N-ジエチルアニリニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオン等のN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオンが挙げられる。上記ホスホニウムカチオンとしては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオン等のトリアリールホスホニウムカチオンが挙げられる。

【0039】

上記イオン性化合物は、非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好適に用いることができる。例えば、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)

ル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が好ましい。上記イオン性化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸としては、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ 等を用いることができ、これらを上記イオン性化合物と組み合わせ用いてもよい。

【0040】

上記ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体からなる触媒の添加量は、通常の触媒の添加量とほぼ同等であり、該触媒は、有機アルミニウム化合物の存在下でブタジエンの重合に使用することができる。ここで、有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム及びその混合物等が挙げられ、これらの中でも、トリイソブチルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムとの混合物でもよい。有機アルミニウム化合物の存在下において生成させる錯体を用いる場合については、有機アルミニウム化合物の使用量は前述の通りである。固体状態で重合反応系に添加して用いる錯体、又は固体状態の錯体を溶解して得られる溶液を重合反応系に添加して用いる錯体については、有機アルミニウム化合物の使用量は特に限定されないが、例えば式(I)の錯体に対して2当量以上用いればよく、約2当量用いるのが好ましい。

【0041】

上記の重合反応は、溶媒の存在下及び非存在下のいずれで行ってもよい。溶媒を用いる場合には、溶媒が重合反応において実質的に不活性であり、ブタジエン及び触媒組成物に対して十分な溶解性を有している限り特に限定されない。具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、クロロトルエン等のハロゲ

ン化炭化水素等が挙げられ、これらの中でも、トルエンが好ましい。また、溶媒は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0042】

上記重合反応における重合温度は、特に限定されるものではないが、 $-100\sim 10^{\circ}\text{C}$ であり、 $-50\sim 80^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 0°C 以下が更に好ましい。また、重合時間は、特に限定されるものではないが、1分～12時間程度であり、5分～5時間程度が好ましい。但し、これらの反応条件は、触媒の種類に応じて適宜選択することができる。重合反応が所定の重合率に到達した後、公知の重合停止剤を重合反応系に添加して反応を停止させ、次いで通常の方法で生成した重合体を重合反応系から分離することができる。

【0043】

好適実施態様においては、固体状態の式(I)の触媒、若しくは固体状態の式(I)の触媒を溶解させて得られた溶液を重合反応系に添加し、更に有機アルミニウム化合物、ブタジエンモノマーを重合反応系に導入することにより重合を行う。但し、上記触媒、有機アルミニウム化合物、ブタジエンモノマーの添加順序は、適宜変更可能である。

【0044】

また、他の好適実施態様では、式(I)の触媒を生成し得るガドリニウム化合物とイオン性化合物とを反応させ、これを単離することなく使用することもできる。この際、必要な有機アルミニウム化合物は、重合前のどの段階で反応系に加えてもよい。この触媒溶液をブタジエンモノマーと重合反応系に導入することにより重合を行う。この際、触媒溶液とブタジエンモノマーの添加順序は適宜変更可能である。この態様では、生成させた式(I)の触媒を固体状態として単離する必要がなく、工程が一段階省略される利点がある。

【0045】

本発明の空気入りタイヤに用いるゴム組成物は、ゴム成分中の上記ポリブタジエンゴムの含有率が10質量%以上であるのが好ましい。ゴム成分中の上記ポリブタジエンゴムの含有率が10質量%未満のゴム組成物は、ゴム組成物の耐摩耗性及び耐亀裂成長性を向上させる効果が小さい。また、上記ゴム組成物には、ゴム成

分として、上記のポリブタジエンゴム(BR)の他、天然ゴム(NR)、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ポリイソプレンゴム(IR)等を併用することができる。

【0046】

上記ゴム組成物は、充填剤としてカーボンブラック及びシリカの少なくとも一方を、上記ゴム成分100質量部に対して合計で10質量部以上配合してなるのが好ましい。カーボンブラック及びシリカを合計10質量部以上含むことで、より一層補強性が向上する。

【0047】

また、上記ゴム組成物は、硫黄架橋性であるのが好ましい。ゴム組成物が硫黄で架橋された加硫ゴムは、タイヤ部材として十分な強度を有する。なお、上記ポリブタジエンゴムを含むゴム組成物は、耐摩耗性に優れるためタイヤのトレッドとして好適であり、また、耐亀裂成長性に優れるためタイヤのサイドウォールとしても好適である。

【0048】

上記ゴム組成物には、上述のゴム成分、カーボンブラック及びシリカの他、他の充填剤、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、軟化剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、シランカップリング剤等のゴム業界で通常使用される配合剤を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択し配合することができる。これら配合剤は、市販品を好適に使用することができる。なお、上記ゴム組成物は、ゴム成分に、必要に応じて適宜選択した各種配合剤を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

【0049】

本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を何れかの部材に用いる限り特に制限はなく、該部材としては、トレッド、サイドウォール等が挙げられ、通常の方法で製造することができる。

【0050】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施

例に何ら限定されるものではない。

【0051】

(重合体製造例 1)

前記非特許文献 1 に記載の手法により、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルガドリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート $[(Cp^*)_2Gd][B(C_6F_5)_4]$, Cp^* : ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子] を調製した。これを十分に乾燥した 1 リットル耐圧ガラス瓶に不活性ガス雰囲気下にて 6.6g 仕込み、トルエン 500mL で溶解させた。次いで、1M のトリイソブチルアルミニウム / トルエン溶液 30mL を添加し、耐圧ガラス瓶をゴム栓付王冠にて打栓し、触媒溶液 A とした。温調ジャケットに $-20^\circ C$ の冷媒を流通させた 5 リットル重合リアクター装置に、12.5 質量% に調製した 1, 3-ブタジエン / トルエン溶液 1300g を導入し、十分に冷却した後、上記触媒溶液 A の総てを添加した。 $-20^\circ C$ にて 1 時間の重合反応を行った後、老化防止剤 BHT のメタノール 5% 溶液 5mL を加えて反応を停止し、更に微量の塩酸を含むエタノール中で再沈澱を行った。分離した重合体をドラフト内で風乾した後、 $60^\circ C$ の真空オープン内で 4 時間乾燥し、重合体 A を 150g、92% の収率で得た。

【0052】

(重合体製造例 2)

不活性ガス雰囲気下にて、十分に乾燥した 1 リットル耐圧ガラス瓶にジメチルアルミニウム (μ -ジメチル) ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ガドリニウム $[(Cp^*)_2Gd(\mu-Me)_2AlMe_2]$, Cp^* : ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子] 2.58g 及びトリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 4.61g を入れ、トルエン 500mL にて溶解させた。この溶液に、1M トリイソブチルアルミニウム / トルエン溶液 25mL を添加し、室温にて 1 時間熟成し、触媒溶液 B を得た。温調ジャケットに $-40^\circ C$ の冷媒を流通させた 5 リットル重合リアクター装置に、12.5 質量% に調製した 1, 3-ブタジエン / トルエン溶液 1080g を仕込み、十分に冷却した後、 $-78^\circ C$ に冷却した上記触媒溶液 B の総てを添加した。 $-40^\circ C$ にて 3 時間の重合反応を行った後、老化防止剤 BHT のメタノール 5% 溶液 5mL を加えて反応を停止し、更に微量の塩酸

を含むエタノール中で再沈澱を行った。分離した重合体をドラフト内で風乾した後、60℃の真空オープン内で4時間乾燥し、重合体Bを133g、ほぼ100%の収率で得た。

【0053】

(重合体製造例3)

1Mトリイソブチルアルミニウム／トルエン溶液の添加量を50mLとした以外は上記触媒溶液Bの調製と同様にして、触媒溶液Cを調製した。これを用いて重合体製造例2と同様の重合操作を行い、重合体Cを117g、87%の収率で得た。

【0054】

(重合体製造例4)

不活性ガス雰囲気下にて、十分に乾燥した150ミリリットル耐圧ガラス瓶にビス(1-イソプロピル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)ビステトラヒドロフランサマリウム $[(C_5Me_4^iPr)_2Sm(THF)_2]$ 125mg、MMAO-3A [東ソー・ファインケム社製、純品] 34mL及びシクロヘキサン64mLをこの順番で加え、得られた溶液を更に室温にて3時間熟成することにより、触媒溶液Dを得た。不活性雰囲気下にて、5リットル重合リアクター装置に、12.5質量%に調製した1,3-ブタジエン／シクロヘキサン溶液3200gを仕込み、温調ジャケットを50℃に加熱した。これに、上記触媒溶液Dを23.3mL添加し、3時間重合反応を行った。続いて、老化防止剤BHTのメタノール5%溶液5mLを加えて反応を停止し、更に微量の塩酸を含むエタノール中で再沈澱を行った。分離した重合体をドラフト内で風乾した後、60℃の真空オープン内で4時間乾燥し、重合体Dを364g、91%の収率で得た。

【0055】

以上のようにして得られた重合体A～Dの特性を表1に示す。なお、マイクロ構造の分析は、上述したFT-IRで行った。また、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)は、GPC [東ソー製、HLC-8020] により検出器として屈折計を用いて測定し、単分散ポリスチレンを標準としたポリスチレン換算で示した。なお、カラムはGMHXL [東ソー製] で、溶離液はテトラヒドロフランである。

【0056】

【表1】

	重合体A	重合体B	重合体C	重合体D
Mn	417×10^3	381×10^3	257×10^3	296×10^3
Mw/Mn	1.49	1.88	2.06	1.97
測定法	FT-IR			
シス-1,4 結合 (%)	99.28	99.58	99.35	98.19
ビニル結合 (%)	0.18	0.03	0.14	0.93

【0057】

表1から、得られた重合体A～Cのシス-1,4結合含量及びビニル結合含量が本発明で規定する範囲にあることが分かる。更に、重合体製造例2及び3で得られた重合体B及びCを比較すると、添加するトリイソブチルアルミニウムの量を変えることにより分子量を制御できることが分かる。なお、重合体製造例4で得られた重合体Dは、ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体を用いて製造していないため、シス-1,4結合含量が低く、且つビニル結合含量高かった。

【0058】

また、測定法の比較として、市販のポリブタジエンゴムに対して、上記FT-IR分析と、下記に示す方法の ^1H -NMR及び ^{13}C -NMR分析とを実施し、測定法の違いによる分析値の違いを確認した。結果を表2に示す。

【0059】

< ^1H -NMR及び ^{13}C -NMRによるマイクロ構造の分析法>

^1H -NMR分析（1,4-結合：5.30–5.50ppmと1,2-結合：4.94–5.03ppmのシグナル強度比）から重合体中の1,4-結合と1,2-結合の比を求め、 ^{13}C -PST-NMR分析（シス結合：25.5ppmとトランス結合：32.8ppmのシグナル強度比）からシス結合とトランス結合の比を求め、1,4-シス結合含有量、1,4-トランス結合含有量及びビニル結合含有量を決定した。

【0060】

【表2】

	BR01 *1		150L *2	
測定法	FT-IR	¹ H, ¹³ C-NMR	FT-IR	¹ H, ¹³ C-NMR
シス-1,4 結合 (%)	96.29	95.49	97.18	97.24
トランス-1,4 結合 (%)	1.50	2.72	1.19	1.39
ビニル結合 (%)	2.20	1.79	1.63	1.37

1 JSR 製 リブ* タジ* インゴ* ム.

2 宇部興産製 リブ* タジ* インゴ* ム.

【0061】

表2から、¹H-NMR及び¹³C-NMRを用いた場合、FT-IRに比べてビニル結合含量が過少に評価され、実際の値より小さい値が出てしまうことが分かる。

【0062】

更に、表3に示す配合処方ofタイヤサイドウォール用ゴム組成物をバンバリーミキサーを用いて調製し、下記の方法で、100%伸長時の引張応力及び耐亀裂成長性を評価した。結果を表3に示す。

【0063】

(1) 100%伸長時の引張応力

各ゴム組成物からJIS 3号試験片を作製し、JIS K6251に準拠して100%伸長時の引張応力を測定した。

【0064】

(2) 耐亀裂成長性 (サイドメスカット試験)

各ゴム組成物をサイドウォールに適用して、サイズ175/70R13のタイヤを試作した。該試作タイヤの最大幅の位置に、タイヤ断面方向に対して45度の角度で幅2mm、深さ2.0mmのメスカットを入れた。次いで、該タイヤを、5Jのリムに組み付け、内圧1.9kg/cm²、荷重405kg、速度50km/hrの条件下でドラム試験にて1万km走行させ、メスカットが成長した長さを測定した。

【0065】

【表 3】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
重合体 A	質量部	60	—	—	—	—	—
重合体 B		—	60	—	—	—	—
重合体 C		—	—	60	—	—	—
重合体 D		—	—	—	60	—	—
BR01 *1		—	—	—	—	60	—
150L *2		—	—	—	—	—	60
天然ゴム		40	40	40	40	40	40
カーボンブラック N330		50	50	50	50	50	50
老化防止剤 6C *3		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ワックス *4		1	1	1	1	1	1
ステアリン酸		2	2	2	2	2	2
亜鉛華		3	3	3	3	3	3
加硫促進剤 CZ *5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
100%伸長時の引張応力	MPa	2.4	2.2	2.0	2.1	1.7	2.0
メスカット成長長さ	mm	3.1	2.5	2.3	8.0	10.4	11.2

*1, 2 表 2 に同じ。

*3 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、大内新興化学(株)製、ノクラック 6C。

*4 マイクロクリスタリンワックス、精工化学(株)製、サタイト A。

*5 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフィナミド、大内新興化学工業(株)製、ノセラー CZ。

【0066】

表 3 から、実施例のゴム組成物を用いたタイヤは、比較例のゴム組成物を用いたタイヤに比べて、メスカットの成長が抑制されており、耐亀裂成長性に優れることが分かる。

【0067】

更に、表 4 に示す配合処方 of タイヤトレッド用ゴム組成物をバンバリミキサーを用いて調製し、下記の方法で、耐摩耗性を評価した。結果を表 4 に示す。

【0068】

(3) 耐摩耗性

各ゴム組成物をトレッドに適用して、サイズ 11R22.5 のタイヤを試作した。該タイヤを実地走行にて 10 万 km 走行させ、走行距離 / (走行前溝深さ - 走行後溝深さ) を算出し、比較例 6 の値を 100 として指数表示した。指数値が大きい程、摩耗が少なく、耐摩耗性に優れることを示す。

【0069】

【表 4】

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4	比較例 5	比較例 6
重合体 A	質量部	40	—	—	—	—	—
重合体 B		—	40	—	—	—	—
重合体 C		—	—	40	—	—	—
重合体 D		—	—	—	40	—	—
BR01 *1		—	—	—	—	40	—
150L *2		—	—	—	—	—	40
天然ゴム		60	60	60	60	60	60
カーボンブラック N121		45	45	45	45	45	45
老化防止剤 6C *3		2	2	2	2	2	2
レジン *6		2	2	2	2	2	2
スチリン酸		2	2	2	2	2	2
亜鉛華		5	5	5	5	5	5
加硫促進剤 CZ-R *7		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄		1	1	1	1	1	1
耐摩耗性	指数	125	121	112	103	94	100

*1, 2, 3 表 2 及び表 3 に同じ。

*6 日石材レジン, 日石化学製, B-100.

*7 N-シロキシ-2-ベンゾチゾール-1-スルフィナミド, 川口化学工業製, Accel CZ-R.

【0070】

表 4 から、実施例のゴム組成物を用いたタイヤは、比較例のゴム組成物を用い

たタイヤに比べて、耐摩耗性が著しく向上していることが分かる。

【0071】

【発明の効果】

本発明によれば、特定のガドリノセン触媒の存在下でブタジエンを重合すること得られるポリブタジエンゴムを含むゴム組成物をタイヤのいずれかの部材に適用することで、耐摩耗性及び耐亀裂成長性に優れたタイヤを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シス-1,4結合含量が高く、ビニル結合含量が低く、且つ適度な数平均分子量(Mn)と分子量分布(Mw/Mn)とを示すポリブタジエンゴムを含むゴム組成物を用いた、機械的特性に優れた空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 フーリエ変換赤外分光法で測定したシス-1,4結合含量が99.0%以上で且つビニル結合含量が0.3%以下のポリブタジエンゴムを含むゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とする空気入りタイヤである。該ポリブタジエンゴムとしては、ガドリニウム化合物のメタロセン型カチオン錯体からなる触媒の存在下で1,3-ブタジエンを重合させて得た重合体が好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 9 8 6 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号
氏 名	株式会社ブリヂストン